Ueber einige Derivate

des

Triphenylmethans und Trinitrotriphenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Theodor Mauz

aus Esslingen.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1896.

Ueber einige Derivate

des

Triphenylmethans und Trinitrotriphenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Theodor Mauz

aus Esslingen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1896.

Von der Fakultät angenommen am 27. Oktober 1896.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde von Herrn Professor Dr. L. von Meyer angeregt und bis zu seinem Tode unter seiner Leitung ausgeführt.

Bei meinen späteren Untersuchungen unterstützte mich Herr Dr. von Meyenburg in liebenswürdigster Weise und ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Dr. von Meyenburg für die Unterstützungen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. K. Seubert zu herzlichstem Danke verpflichtet, für das mir im Laufe meiner Studienzeit entgegengebrachte freundliche Wohlwollen.

Es sei mir ferner gestattet, Herrn Privatdozent Dr. Wülfing für die Bestimmung der Crystallformen bestens zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0216

Einleitung.

Im chemischen Laboratorium zu Tübingen wurden in den letzten Jahren von Theurer[1]) und Haacke[2]) spectro-photometrische Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf verschiedene Fuchsinderivate angestellt, deren Ergebnisse unter Zugrundelegung der Rosenstiehl'schen Esterformel für die Rosanilinfarbstoffe eine noch einfachere Erklärung zulassen, als nach der allgemein gebräuchlichen E. und O. Fischer'schen Ammoniumsalzformel mit chinoider Bindung.

Löst man z. B. p-Rosanilin in starker Salzsäure, so erhält man bekanntlich eine gelbrote Lösung von saurem Chlorhydrat. Bei geeigneter Konzentration ist alle Base in Form dieses sauren Salzes gebunden. Wird die Lösung allmählich verdünnt, so beobachtet man im Spektrophotometer anfangs eine Abnahme der Färbung, die unter Umständen bis zur Farblosigkeit gehen kann. Erst bei weiterer Verdünnung tritt die blaurote Farbe des p-Fuchsins allmählich auf und nur bei sehr grosser Verdünnung ist aller Farbstoff als Fuchsin in Lösung.

Wir haben also die Zustände:

1) Gelbrotes Salz bei Ueberschuss von Salzsäure.
2) Farblose Verbindung bei weniger Salzsäure.
3) p-Fuchsin bei sehr wenig Salzsäure.

Nach Lothar Meyers Ansicht lässt sich der Uebergang aus einem dieser Zustände in den andern in folgender Weise deuten[3]):

1) Inaugural-Dissertation Tübingen 1893.
2) Inaugural-Dissertation Tübingen 1894.
3) Berichte 1895. 521.

Das saure Salz ist das salzsaure Salz des Triamidotriphenylmethanchlorids also:

$$(HClNH_2 . C_6H_4)_3 — CCl$$

Dasselbe wird, wie alle Chloride tertiärer Alkohole durch Wasser, besonders bei Gegenwart von Salzsäure verseift, indem sich Salzsäure bildet und das Chlor des zentralen Kohlenstoffatoms durch Hydroxyl ersetzt wird. Ob dabei auch die mit den Amidogruppen verbundenen drei Aequivalente Salzsäure abgespalten werden oder nicht, ob also Triamidotriphenylcarbinol oder dessen Salz entsteht, ist zunächst fraglich, doch ist letzteres wahrscheinlicher, da die farblose Verbindung neben einer ziemlich bedeutenden Menge von Salzsäure bestehen kann. Bei sehr grosser Verdünnung werden aber diese drei Aequivalente Salzsäure ohne Zweifel abgespalten und dadurch scheint das Carbinol geneigter zu werden, wiederum in sein Chlorid überzugehen.

Demnach wären die drei Verbindungen

1) $(HClNH_2 . C_6H_4)_3C . Cl$ gelbrot
2) $(HClNH_2 . C_6H_4)_3COH$ farblos
3) $(NH_2 . C_6H_4)_3C . Cl$ blaurot.

Wenn auch diese Formeln einfacher erscheinen, als alle, die man auf Grundlage der Fischer'schen Ansicht aufstellen könnte, so bleiben doch noch etliche Schwierigkeiten und Zweifel, die zu Versuchen zu ihrer Lösung anregen mussten.

Rosenstiehl gründet seine Ansicht wesentlich auf die Thatsache, dass p-Fuchsin in trockenem Zustande noch drei Moleküle HCl aufzunehmen vermag und hält das, so gewonnene, vier Atome Chlor enthaltende Salz für dreifach saures Triamidotriphenylmethanchlorid und für identisch mit dem gelbroten in Lösung beständigen sauren Salz, welches nach E. und O. Fischer als Trichlorhydrat zu formulieren ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2HCl \\ C{-}C_6H_4NH_2HCl \\ C_6H_4NH_2Cl \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_4NH_2HCl \\ C{-}C_6H_4NH_2HCl \\ C_6H_4 = NH_2Cl \end{array}$$

E. Fischer und Jennings haben dem gegenüber darauf hingewiesen, dass die Anlagerung von Salzsäure an p-Fuchsin auch in anderer Weise geschehen kann, als durch Vermittlung von basischen Gruppen, da der Farbstoff den Charakter einer ungesättigten Verbindung besitzt und dass Rosenstiehl's Beobachtung also nicht beweisend für seine Esterformel ist.

Denselben Forschern ist ferner der Nachweis gelungen, dass dem Hydrocyan-p-Rosanilin die Konstitution eines Triamidotriphenylacetonitrils zukommt:

$$(NH_2 . C_6H_4)_3 — C — CN$$

und dass es also nach Rosenstiehl's Auffassung ein genaues Analogon des p-Fuchsins wäre, eine Annahme, welche mit den Eigenschaften der Verbindung namentlich mit ihrer Farblosigkeit im Gegensatz zu dem hervorragenden Farbstoffcharakter des p-Fuchsins nicht im Einklang steht.

V. von Richter, welcher die Rosenstiehl'sche Schreibweise für die Rosanilinfarbstoffe gleichfalls angenommen hatte, äussert sich gelegentlich einer Untersuchung über chromogene Carbine dahin [1]), dass die Färbung der Di- und Triphenylmethanderivate durch einen Gegensatz der mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbundenen und der in den Benzolkernen enthaltenen Atomgruppen in der Art bedingt werde, dass die eine positiver die anderen negativer Natur sein müssen.

Die gefärbten Alkaliverbindungen der nitrierten Phenylmethanderivate formuliert er demgemäss ganz analog des p-Fuchsins:

$$(NO_2C_6H_4)_3C . Na \quad (NH_2C_6H_4)_3C . Cl.$$

Dadurch, dass er beide in Parallele stellt, scheint er aber doch zuzugeben, dass die Farbstoffbildung in den Fuchsinen auf einem der Salzbildung zum mindesten ähnlichen Vorgang beruht. Die Bindung der Säure durch die $\diagdown\!\!\diagup$COHgruppe wäre dann durch den basificie-

1) Berichte 21. 2475.

renden Einfluss der Amidogruppen ermöglicht, ohne dass diese selbst als Salzbildner auftreten.

Es schien nun von Interesse, einige alkoholische Aether des p-Rosanilins darzustellen, da sich aus der Farblosigkeit oder dem Gefärbtsein dieser Substanzen und ihrer Salze möglicherweise weitere Schlüsse zu Gunsten der einen oder der anderen Fuchsinformel wieder ziehen lassen. Wenn die Färbung der Fuchsine durch die Esterifizierung des Hydroxyls der Farbbasen mit Säuren bedingt wäre, so könnten möglicherweise schon die alkoholischen Aether des Rosanilins farbige Substanzen oder sogar Farbstoffe sein.

Nach V. von Richter's Ansicht müssten solche Aether allerdings farblos sein, weil die indifferenten Oxalkylgruppen keinen Gegensatz zu den Amidogruppen bilden.

Eine chinoïde Bindung wäre in diesen Aethern unmöglich und wenn dieselben sich gegen Säuren beständig erweisen würden, dürften sie nach der Fischer'schen Auffassung auch keine gefärbten Salze mit Säuren bilden.

Um zu solchen Aethern zu gelangen, stellte ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. L. von Meyer zunächst einige Aether des Triphenylcarbinols dar, welche dann durch Nitrieren und Reduzieren in p-Rosanilinderivate übergeführt werden sollten.

Bisher sind nur der Methyl- und der Aethyläther des Triphenylcarbinols dargestellt worden. Friedel und Crafts [1]) stellten den Triphenylcarbinmethyläther durch Kochen des Triphenylmethanchlorids mit Methylalkohol dar, der aus Methylalkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 82° krystallisierte Hemilian [2]) erhielt den Aethyläther durch Einwirkung von Triphenylmethanchlorid auf Aethylalkohol und gab den Schmelzpunkt 78° an. Später erhielten Allen und Kölliker [3]) denselben Aether, das eine Mal durch Verseifung des zweifach-triphenylcarbinsubstituierten Acetessigesters mittelst

1) A. ch. [6] 1, 503.
2) Berichte 7. 1208.
3) Annal. 227. 114.

Aetzkali in alkoholischer Lösung; das andere Mal durch Einwirkung von Natriumäthylalkoholat auf Triphenylbrommethan; nach ihren Angaben liegt der Schmelzpunkt bei 83°. Die Darstellung der Aether wurde von mir anfangs durch Einwirkung des Bromids auf absoluten Alkohol versucht, jedoch wurde dieses Verfahren wiederum verlassen, da die Reaktion hierbei nur sehr langsam und unvollständig vor sich geht und daher schlechte Ausbeute liefert.

Es wurde aus diesem Grunde zur Gewinnung der Aether ein anderes Verfahren eingeschlagen und zwar wurde hierzu das von Allen und Kölliker angegebene gewählt, das auf der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Triphenylmethanbromid beruht, nach welchem die Umsetzung völlig glatt verläuft.

Der auf diese Weise von mir dargestellte Aethyläther zeigte den Schmelzpunkt 81°; der Methyläther stimmte mit dem von Friedel und Crafts angegebenen überein.

Ausser diesen Aethern wurden von mir noch dargestellt der Propyl- Isobutyl- Phenyl- und Benzyläther, sämtlich sind farblos und krystallisieren teilweise sehr schön.

Um nun von diesen zu den entsprechenden Derivaten des Fuchsins zu gelangen, wurde versucht, dieselben zu nitrieren, um dann durch Reduktion die Fuchsinabkömmlinge zu erhalten; jedoch stellte sich dabei heraus, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure eine Spaltung in unverändertes Carbinol und Alkohol eintritt.

Bei der Nitrierung des Phenyläthers wurde das bei der Spaltung erhaltene Phenol gleichzeitig in Trinitrophenol verwandelt.

Da man auf diese Weise nicht zu den Aethern des Trinitrotriphenylcarbinols gelangen kann, so musste ein anderes Verfahren gewählt werden und zwar wurde zuerst das Triphenylmethan durch Nitrierung in Trinitrotriphenylmethan übergeführt, um dann von diesem ausgehend die entsprechenden Aether zu erhalten.

Nach Angaben von E. und O. Fischer[1]) gelangt man zum

1) Annal. 194. 255.

Trinitrotriphenylmethan, wenn man Triphenylmethan in einen grossen Ueberschuss von kalter rauchender Salpetersäure einträgt und das mit Wasser abgeschiedene Nitrierungsprodukt zur Entfernung von Nebenprodukten mit kleinen Mengen Eisessig auskocht, wobei festes Trinitrotriphenylmethan ungelöst bleibt, während die Nebenprodukte in Lösung gehen. Giebt man aber zu der Lösung von Triphenylmethan in Salpetersäure das gleiche Volumen konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man ein sechsfach-nitriertes Triphenylmethan.

Das Trinitrotriphenylmethan zeigte die schon von V. von Richter[1]) angegebene Eigenschaft mit Alkalien violette Salze zu bilden. Dieselbe Eigenschaft, gefärbte Alkalisalze zu erzeugen, wurde auch beim Hexanitrotriphenylmethan beobachtet mit dem Unterschied, dass dieselben blau gefärbt, beständiger und von weit grösserer Farbenintensität sind.

Während die Färbung der Alkalisalze des Trinitrotriphenylmethans sehr unbeständig ist, zeigen diejenigen des Hexanitrotriphenylmethans eine grosse Beständigkeit, was wohl auf den stärker sauren Charakter des Hexanitrotriphenylmethans zurückzuführen ist.

Derartige Salze, wurden durch Zusatz von folgenden Basen dargestellt.

Ammoniak, Natriumhydrat, Bariumhydrat, Calciumhydrat, Diamylamin, Triäthylamin, Aethylamin,; dieselben sind in Aether, Alkohol, Chloroform und anderen Flüssigkeiten mit sehr intensiver Farbe löslich, die Lösungen werden aber durch Säuren unter Abscheidung von unveränderten Nitrotriphenylmethan entfärbt.

Das Trinitrotriphenylmethan direkt zu bromieren, gelang trotz Anwendung der verschiedensten Methoden nicht. Man kann jedoch zu dem Trinitrotriphenylbrommethan gelangen, wenn man den nitrierten Kohlenwasserstoff durch Oxydation in das Carbinol überführt und auf dieses Phosphorpentabromid einwirken lässt.

Aus diesem Bromid konnte durch Kochen mit absolutem Aethylalkohol der entsprechende nitrierte Aether nicht erhalten werden;

1) Berichte 21. 2475.

ebenso erzielte man beim Behandeln desselben mit Alkoholat keine günstigen Resultate.

Die im folgenden experimentellen Teil der Arbeit beschriebenen Verbindungen erstrecken sich auf die Aether des Triphenylcarbinols und zwar des Methyl-, Aethyl, Propyl-, Isobutyl-, Phenyl- und Benzyl-Aethers und deren krystallographische Beschreibung.

Die Aether zu nitrieren, gelang nicht, da die Salpetersäure verseifend wirkte; es wurde deshalb wieder vom Triphenylmethan ausgegangen und dasselbe durch Behandeln mit Salpetersäure in Trinitrotriphenylmethan übergeführt. Erst durch Ueberführung des Trinitrotriphenylmethans in sein Carbinol und Behandeln desselben mit Phosphorpentabromid konnte man das Trinitrotriphenylbrommethan erhalten. Durch Zusammenbringen des Bromids mit Alkoholat sollte man die nitrierten Aether erhalten.

Wenn auch die weitere Darstellung und Reduktion der Aether der grossen Schwierigkeiten wegen unterlassen wurde und dadurch die Aufgabe in ihrem ganzen Umfange nicht hat gelöst werden können, so glaube ich doch mit der vorliegenden Arbeit den Weg angebahnt zu haben, welcher zu weiteren Untersuchungen Veranlassung giebt.

Experimenteller Teil.

Das erforderliche Triphenylmethan wurde von C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogen.

Es galt nun aus letzterem das

Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$.

darzustellen, um von diesem aus zu den Aethern zu gelangen.

Die Bromierung geschah nach Angaben von Allen und Köl-liker[1]) und zwar wurden 100,0 Gramm Triphenylmethan in einem langhalsigen Kolben im Oelbad auf 130° erhitzt und bei dieser Temperatur die berechnete Menge trockenes Brom (65,84 gr = 20,6 ccm) mittelst einer Bürette langsam zugesetzt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung trat jedesmal fast sofort Entfärbung ein. Gegen Ende der Bromierung begann die Abscheidung von Triphenylbrommethan, weshalb vor Zusatz der letzten Portionen Brom die Temperatur auf 152°, dem Schmelzpunkt des Bromids, gesteigert wurde. Das noch flüssige Produkt wurde dann in eine Reibschale gegossen, möglichst zerkleinert und einige Tage unter einer Glasglocke über Natronkalk gestellt, um die letzten Teile Bromwasserstoff zu entfernen. Die nicht mehr rauchende Masse wurde aus trockenem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei sich das Triphenylbrommethan in hellgelben, prachtvoll ausgebildeten Krystallen ausschied, welche bei 152° schmolzen.

Die Ausbeute betrug aus je 100,0 gr Triphenylmethan 125 bis 130,0 gr reinen Bromids = 94,5—98,5 % der Theorie. Aus diesem

1) Annal. 227, 110.

Bromid wurden durch Einwirkung der verschiedenen Alkoholate die betreffenden Aether gewonnen, und zwar wurde der

Triphenylcarbinmethyläther $(C_6H_{5\,3})COCH_3$

auf folgende Weise dargestellt.

Zu einer Lösung von 2,03 metallischen Natrium in absolutem Methylalkohol wurde etwas weniger als die berechnete Menge Triphenylbrommethan zugesetzt, um nicht durch einen etwaigen Ueberschuss an Bromid die Reinheit des Aethers zu beeinträchtigen. Da das Bromnatrium in Methylalkohol noch etwas löslich ist, so schied sich nur ein Teil desselben aus. Die alkoholische Lösung wurde noch ca. 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und hierauf der Alkohol abdestilliert. Die trockene Masse wurde alsdann mit Aether ausgekocht, vom Bromnatrium abfiltriert und die ätherische Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Aether schied sich der Triphenylcarbinmethyläther in guten Krystallen aus, welche den Schmelzpunkt 82 ° zeigten.

Von diesem Aether wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, deren Ergebnis folgendes war:

Angewandt wurden 0,2290 gr Substanz, diese ergaben

0,7345 gr CO_2 = 0,2005 gr C

0,1340 gr H_2O = 0,0149 gr H.

Berechnet für $C_{2\,0}H_{1\,8}O$	Gefunden
C 87,57 %	C 87,55 %
H 6,58 %	H 6,51 %

Triphenilcarbinmethyläther $(C_6H_5)_3—CO—C_2H_5$

wurde in analoger Weise dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 81°.

Nach derselben Methode wurde auch noch der

Triphenylcarbinpropyläther $(C_6H_5)_3—CO—C_3H_7$

mit dem Schmelzpunkt 50 ° erhalten.

Das Ergebnis einer Analyse desselben war folgendes:

Angewandt wurden 0,1415 gr Substanz, diese ergaben

0,4530 gr CO_2 = 0,1235 gr C

0,0905 gr H_2O = 0,01007 gr H.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O$	Gefunden
C 87,43 %	C 87,31 %
H 7,30 %	H 7,12 %

Triphenylcarbinisobutyläther $(C_6H_3)_5—CO—C_4H_9$

liess sich auch nach derselben Reaktion gewinnen und zeigte den Schmelzpunkt 49°.

Eine Analyse ergab auf 0,1090 gr Substanz

0,3490 gr CO_2 = 0,0951 gr C

0,0740 gr H_2O = 0,0082 gr H.

Berechnet für $C_{23}H_{24}O$	Gefunden
C 87,32 %	C 87,24 %
H 7,61 %	H 7,55 %

Triphenylcarbinphenyläther $(C_6H_5)_3—CO—C_6H_5$.

Zur Gewinnung des Phenyläthers wurde das hiezu notwendige Phenolnatrium auf folgende Weise dargestellt.

0,901 gr metallisches Natrium wurden in möglichst wenig wasserfreiem Aethylalkohol gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge Phenol hinzugefügt. Der Alkohol wurde dann im Wasserstoffstrom vorsichtig abdestilliert, das trockene Phenolnatrium möglichst rasch in einer warmen Reibschale pulverisiert und zu der ätherischen Lösung der molekularen Menge Triphenylbrommethan gebracht. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, die ätherische Lösung von dem ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte der Aether den Schmelzpunkt 96°.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandt wurden 0, 1455 gr Substanz, diese ergaben

0,4775 gr CO_2 = 0,1302 gr C

0,0740 gr H_2O = 0,0082 gr H.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O$	Gefunden
C 89,72 %	C 89,50 %
H 5,96 %	H 5,66 %

Triphenylcarbinbenzyläther $(C_6H_5)_3—CO—CH_2—C_6H_5$.

Der durch Umsetzung von Bromid mit Benzylalkoholat erhaltene Benzyläther schmolz bei 93° und zeichnete sich durch besonders schöne Krystallisation aus.

Bei der Analyse stellten sich folgende Zahlen heraus:

Angewandt wurden 0,1100 gr Substanz, diese ergaben

0,3600 gr CO_2 = 0,0981 gr C

0,0625 gr H_2O = 0.00069 gr H.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O$	Gefunden
C 89,12 %	C 89,25 %
H 6,21 %	H 6,33 %

Krystallographische Beschreibung der Aether.

Die Krystalle wurden alle aus ätherischer Lösung durch langsames Verdunstenlassen des Aethers erhalten, trotz einiger Sorgfalt, welche auf diese Krystallisation verwendet wurde, gelang es nur von dem ersten und letzten der oben beschriebenen Körper gut messbare Krystalle herzustellen. Auch die Krystalle des Aethyläthers erlaubten noch ziemlich genaue Messungen auszuführen und das Axenverhältnis zu bestimmen. Die Krystallflächen der drei übrigen Verbindungen gaben nur sehr mangelhafte Reflexe, so dass sich die Hoffnung, eine morphotropische Beziehung zwischen den Winkeln der einzelnen Körper aufzudecken, schon aus diesem Grunde nicht erfüllte.

Der Methyläther krystallisiert im triklinen, die übrigen fünf im monoklinen System. Eine einfache Beziehung zwischen jenem triklin krystallisierenden und den anderen Körpern ist nicht vorhanden, worüber die unten folgenden Zahlenangaben Aufschluss geben.

Der Habitus der Krystalle des Aethyl-, Propyl- und Isobutyläthers ist der gleiche und auch die Winkel dieser drei Verbindungen sind, soweit die Beobachtungen an den vorliegenden Krystallen ausgeführt werden konnten, nahezu dieselben und wenn es möglich sein sollte, von diesen drei Substanzen bessere Krystalle herzustellen, so wird es auch höchst wahrscheinlich gelingen, die Aenderung in den krystallographischen Konstanten bei Eintritt der Propyl- oder Isobutyl- für die Aethylgruppe quantitativ nachzuweisen. Der Habitus des Phenyl- und Benzyläthers weicht von dem der übrigen Aether ab, ob hier zwischen diesen beiden Körpern eine morphotropische Beziehung vorhanden ist, liess sich wegen der

mangelhaften Ausbildung der Krystalle des Phenyläthers nicht nachweisen.

a) Methyläther des Triphenylcarbinols.

Krystallsystem: Triklin (holoëdrisch).

Die Krystalle erreichen eine Grösse von über 1 Centimeter, geben aber dann bei der Messung keine guten Resultate, auch bei den kleineren Krystallen sind die am stärksten ausgebildeten Flächen, welche als Basis und Brachypinacoid aufgefasst wurden, immer gestört, so dass zur Berechnung der krystallographischen Konstanten die Winkel gegen diese Flächen nicht verwendet wurden. Die Rechnung gründet sich auf acht Winkel, welche in der Winkeltabelle mit einem Stern bezeichnet sind.

Von diesen acht Winkeln bilden sieben ein nahezu in sich geschlossenes System von Dreiecken, während ein Winkel eine etwas stärkere Abweichung hervorruft. Aus diesem Grunde wurden die Fehler nicht möglichst gleichmässig auf alle Winkel verteilt, sondern hauptsächlich dem einen Winkel zugesprochen. Jeder dieser acht Fundamentalwinkel wurde mindestens an vier verschiedenen Kanten gemessen und die unten angegebenen Mittelwerte weichen höchstens 4′ von den einzelnen Messungen ab.

$$a : b : c = 0.4293 : 1 : 0.3130.$$

$$\alpha = 87,^{\circ}\ 3,2'$$

$$\beta = 76,^{\circ}39,6'$$

$$\gamma = 95,^{\circ}40,8'$$

Beobachtete Formen: $1b = (010) \infty P \breve{\infty}$; $c = (001)\, o\, P$; $m = (110)\ r \infty P$; $m' = (1\bar{1}0)\, l \infty P$; $n = (130)\, v \infty P\breve{3}$; $o_2 = (111)\ v\, u\, r\, P$; $o_3 = (1\bar{1}\bar{1})\ v\, u\, l\, P$; $p = (22\bar{1})\ v\, u\, r\, 2\, P$.

	Beobachtet:	Berechnet:
a : b = 100 : 0$\dot{1}$0		95° 8,6′
a : c = 100 : 00$\dot{1}$		76° 52,6′
b : c = 010 : 00$\dot{1}$	88° 22′	88° 18,5′
b : m = 0$\dot{1}$0 : 110	71° 43′	71° 44,3′
b : m, = 010 : 1$\bar{1}$0	117° 2′	117° 1,3′
b : n = 010 : 130	40° 32′	40° 31,3′
b : o_2 = 010 : $\bar{1}1\bar{1}$	100° 44′	100° 55,8′
b : o_2 = 010 : 1$\bar{1}$1	69° 43′	69° 50,5′
b : p = 010 : 2$\bar{2}\dot{1}$		106° 5,1′
c : m = 00$\dot{1}$: 110	76° 43′	76° 48,3′
c : m_1 = 00$\dot{1}$: 1$\bar{1}$0	78° 49′	78° 55,6′
c : n = 00$\dot{1}$: 130		80° 4,7′
c : o_2 = 00$\dot{1}$: $\bar{1}$1$\bar{1}$	42° 19′	42° 10,4′
c : o_3 = 00$\dot{1}$: $\bar{1}$11	43° 40′	43° 36,5′
c : p = 00$\dot{1}$: $\bar{2}\bar{2}\dot{1}$	66° 39′	66° 30,3′
m : $\bar{m}$ = 110 : $\bar{1}$10	45° 19′*	45° 17,0′
$\bar{m}$: $\bar{n}$ = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$30	31° 11′*	31° 13,0′
$\bar{m}$: o_2 = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	60° 58′	61° 1,3′
$\bar{m}$: o_3 = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	72° 35′	72° 38,4′
$\bar{m}$: p = $\bar{1}$10 : 2$\bar{2}\dot{1}$	36° 38′*	36° 41,4′
$\bar{m}$: o_2 = $\bar{1}$10 : $\bar{1}\bar{1}$1	71° 47′*	71° 47,0′
$\bar{m}$: o_3 = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	57° 31′	57° 27,9′
$\bar{m}$: p = $\bar{1}$10 : $\bar{2}\bar{2}\dot{1}$	56° 59′*	56° 59,0′
$\bar{n}$: o_2 = $\bar{1}$30 : $\bar{1}$11	64° 13′*	64° 13,0′
$\bar{n}$: o_3 = $\bar{1}$30 : $\bar{1}$1$\dot{1}$	89° 5′	89° 4,6′
$\bar{n}$: p = $\bar{1}$30 : $\bar{2}\bar{2}\dot{1}$	45° 35′*	45° 35,0′
o_2 : o_3 = $\bar{1}$11 : $\bar{1}$11	31° 1′	31° 5,3′
o_2 : p = $\bar{1}$11 : $\bar{2}\bar{2}\dot{1}$	24° 20′*	24° 19,9′
o_1 : a = 111 : 100		48° 1,6′
o_1 : b = 111 : 010		78° 49,4′
o_1 : c = 111 : 00$\dot{1}$		32° 26,9′
o_1 : m = 111 : 110		44° 2$\dot{1}$,4′

In optischen Untersuchungen waren die Krystalle nicht geeignet.

b) Aethyläther des Triphenylcarbinols.

Krystallsystem: Monoklin (holoëdrisch).

Ausbildung tafelförmig nach der Basis.

$$a : b : c = 0{,}6245 : 1 : 0{,}5204$$
$$\beta = 59^{\circ}\ 29{,}9'$$

Beobachtete Formen: b = (010) $\infty \breve{P}\infty$; c = (00$\dot{1}$) o P; m = (110) ∞ P; r = (011) $\breve{P}\infty$.

	Beobachtet:	Anzahl der Kanten:	Berechnet:
b : m = 010 : 110	61° 43′ ± 7′	20	
b : r = 010 : 011	65° 51′ ± 14′	20	
c : m = 001 : 110	63° 27′ ± 6′	6	
r : m = 011 : 110	53° 0′ ± 30′	6	53° 04′
r : m = 0$\dot{1}\dot{1}$: $\bar{1}$10	102° 40′ ± 20′	4	102° 2$\dot{1}$,4′

Die optische Untersuchung ergab nur folgende Resultate: Ebene der optischen Axen im Klinopinacoid. Austritt einer optischen Axe auf der Basis im spitzen Winkel β unter mehr als 60° in Luft gegen die Normale auf 010 geneigt. Nach dieser Beobachtung und der Auslöschungsschiefe auf 010 liegt die spitze Bisectrix im spitzen Winkel β etwa 36° gegen c geneigt.

c) Propyläther des Triphenylcarbinols.

Die Krystalle erlaubten keine genaue Messungen. Sie gleichen im Habitus denen des Aethyläthers und dürften nach dem optischen Verhalten ebenfalls zum monoklinen System zu rechnen sein.

d) Isobutyläther des Triphenylcarbinols.

Die Krystalle dieses Aethers sind etwas besser ausgebildet wie diejenigen des vorigen. Der Habitus ist der gleiche wie bei b und c.

Gemessen wurden:

b : m = 010 : 110	61° 15′ ± 25′	Messungen an 9 Kanten
c : m = 00$\dot{1}$: 110	63° 2$\dot{1}$′ ± 9′	„ „ 6 „

e) Phenyläther des Triphenylcarbinols.

Die Krystalle sind wahrscheinlich monoklin und zeigen ausser dem Prisma eine positive und eine negative Pyramide. Messungen liessen sich an dem vorliegenden Material nur in höchst unvollkommener Weise ausführen.

f) Benzyläther des Triphenylcarbinols,

Krystallsystem: Monoklin (holoëdrisch).

Die Krystalle sind immer prismatisch entwickelt, nur bei kleinen, etwa 1/2 mm dicken Krystallen geben die Prismenflächen ziemlich gute Reflexe; Endigungen sind an diesen kleinen Krystallen kaum ausgebildet, dagegen zeigen die etwas grösseren 2—3 mm dicken Prismen zuweilen sehr scharf ausgebildete Pyramidenflächen, während die Prismenflächen nun hier keine guten Reflexe mehr geben. Zur Berechnung des Axenverhältnisses wurden vier Winkel verwendet, welche in der unten folgenden Tabelle mit einem * bezeichnet sind.

$$a : b : c = 2{,}3025 : 1 : 1{,}3026$$

$$\beta = 66^{\circ}\ 54{,}6'$$

Beobachtete Formen: a = (100) ∞ P $\frac{1}{\infty}$; n = (211) ∞ P $\frac{1}{2}$; o_1 = (111) v o P; o_2 (11$\bar{1}$) v u P.

	Beobachtet:	Anzahl der Kanten:	Berechnet:
a : n = 100 : 210	46° 42′	4	46° 38,5′
a : o_1 = 100 : 111	57° 35′	1 (gut)	57° 37,3′
a : o_2 = 100 : $\bar{1}11$			96° 33,3′
a : p = 100 : $\bar{2}0\dot{1}$	128° 25′	1	128° 38,2′
n : o_1 = 210 : 111	31° 12′ ± 5	3	31° 16,2′
n : o_1 = 210 : 1$\bar{1}$1	96° 52′ ± 9	3	96° 5$\dot{1}$,4′
n : o_2 = 210 : $\bar{1}11$	60° 33′	1	60° 2$\dot{1}$,5′
n : o_2 = 210 : $\bar{1}\bar{1}1$	130° 47′	1	130° 38,4′
n : p = 210 : $\bar{2}0\dot{1}$	115° 17′		115° 23,0′
o_1 : o_1 = 111 : 1$\bar{1}$1	84° 4′ ± 5*	5	84° 7,0′
o_1 : o_2 = 111 : $\bar{1}11$	38° 53′ ± 5*	5	38° 56,0′
o_1 : o_2 = 111 : $\bar{1}\bar{1}1$	106° 8′ ± 3*	5	106° 8,0′

	Beobachtet:	Anzahl der Kanten:	Berechnet:
$o_1 : p = 111 : \bar{2}0\dot{1}$	86° 7′ ± 2	5	86° 8,3′
$o_2 : o_2 = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	104° 0′ ± 2 *	4	104° 0,0′
$o_2 : p = \bar{1}11 : \bar{2}0\dot{1}$	57° 4′ ± 8	4	57° 3,3′
$m : a = 110 : 100$			64° 43,6′
$m : o_1 = 110 : 11\dot{1}$			33° 26,8′
$m : o_1 = 110 : 1\bar{1}1$			133° 6,0′
$m : o_2 = 110 : \bar{1}11$			48° 24,4′
$m : o_2 = 110 : \bar{1}\bar{1}1$			139° 34,8′
$m : p = 110 : \bar{2}0\dot{1}$			105° 27,6′

Optische Untersuchungen liessen sich an dem vorliegenden Material nicht ausführen.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Aether.

Um die so dargestellten Aether zu nitrieren, wurde zuerst 1,0 gr des feingepulverten Methyläthers in einen grossen Ueberschuss von mit Eisstücken gekühlter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,520 allmählich eingetragen. Zur Nitrierung wurde eine sogenannte 100 % Salpetersäure verwendet, welche von Valentiner und Schwarz in Leipzig bezogen war.

Die hellgelbe Lösung wurde nach einiger Zeit in Wasser gegossen, wobei das vermutete Nitrierungsprodukt in rötlichen Flocken ausfiel. Dasselbe wurde bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure gewaschen, abgesaugt und getrocknet.

Aus heissem Eisessig umkrystallisiert wurden weisse schuppige Krystalle vom Schmelzpunkt des Triphenylcarbinols 158° erhalten. Sie enthielten keinen Stickstoff und erwiesen sich als reines Triphenylcarbinol.

Die Salpetersäure hatte also nur verseifend gewirkt nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3 - CO - C_2H_5 + HNO_3 = (C_6H_5)_3COH + C_2H_5NO_3.$$

Noch deutlicher konnte die Verseifung wahrgenommen werden bei dem Triphenylcarbinphenyläther. Derselbe wurde ebenfalls auf die oben beschriebene Art mit Salpetersäure behandelt. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich wiederum rötliche Flocken ab, während das Waschwasser gelb gefärbt wurde, was, wie sich später herausstellte, von der Bildung von Trinitrophenol herrührte. Die ausgeschiedenen Flocken waren nach einmaligem Umkrystallisieren auch wieder reines Triphenylcarbinol. Das Waschwasser wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der gelbe Rückstand in

wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Kaliumhydrat versetzt, wobei sich das schwerlösliche Kaliumsalz des Trinitrophenols ausschied.

Es erfolgt also hierbei durch die Salpetersäure eine Spaltung des Aethers in Carbinol und Phenol, wobei das letztere gleichzeitig in Trinitrophenol übergeführt wird.

Da man durch direkte Nitrierung der Aether nicht zu den Trinitroderivaten gelangen kann, so musste die Darstellung dieser nach einem andern Verfahren versucht werden.

Es wurde hierbei von dem von E. und O. Fischer beschriebenen Trinitrotriphenylmethan ausgegangen. Wenn hieraus das Bromid desselben erhalten werden konnte, so mussten sich auch durch Einwirkung von Alkoholaten die entsprechenden Aether des Trinitrotriphenylcarbinols darstellen lassen.

Trinitrotriphenylmethan $(C_6H_4NO_2)_3CH$.

100,0 gr fein gepulvertes, vollkommen reines Triphenylmethan wurden in 180,0 gr Salpetersäure, welche durch eine Kältemischung auf 5—10° abgekühlt und mittelst eines Witt'schen Rührers in lebhafter Bewegung gehalten wurde, langsam und in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung erfolgte anfangs sehr rasch und erst gegen Schluss etwas langsamer. Aus der hellgelben Lösung schied sich nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Nitrierungsprodukt krystallinisch aus, so dass das Ganze zu einem dünnen Brei erstarrte. Um nun die überschüssige Säure zu entfernen, wurde die ganze Masse in eine grosse Reibschale gebracht, mit kleinen Eisstücken zerkleinert und das Ganze in eine grössere Menge Wasser gegossen. Nachdem einige Mal dekantiert worden war, wurde die sandige Masse auf ein Saugfilter gebracht, bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure gewaschen und dann auf Thontellern getrocknet.

Das so erhaltene Nitrierungsprodukt stellt ein hellgelbes sandiges Pulver dar.

Zur Isolierung des Trinitrotriphenylmethans diente seine von

E. und O. Fischer[1]) angegebene Schwerlöslichkeit in Eisessig. Beim Kochen mit kleinen Mengen dieses Lösungsmittels schmolz zunächst der rohe Nitrokörper und löste sich zum Teil auf, später fiel ein feines krystallinisches Pulver zu Boden, welches durch rasches Abfiltrieren der heissen Lösung und Auswaschen mit kleinen Mengen Eisessig in fast reinem Zustand erhalten werden konnte. Zur vollständigen Reinigung wurde das Trinitrotriphenylmethan aus heissem Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von E. und O. Fischer angegebenen 206—207° überein.

Die Ausbeute betrug 50 % des Ausgangsmaterials, was 33 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

Hexanitrotriphenylmethan $[C_6H_3(NO_2)_2]_3CH$.

10,0 gr Triphenylmethan wurden auf die oben beschriebene Weise in 25,0 gr Salpetersäure eingetragen, die hellgelbe Lösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure langsam versetzt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit war ein Teil des Nitroproduktes in schön ausgebildeten Krystallen auskrystallisiert. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen getrennt und in Wasser gegossen, wobei sich gelblich-weisse Flocken ausschieden. Nach Entfernung der Säure wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Nach mehrmaliger Krystallisation zeigte das Nitroprodukt den Schmelzpunkt 213°, über diesen erhitzt, zersetzte es sich unter Braunfärbung.

Die Resultate zweier Stickstoffbestimmungen waren folgende:

Angewandt wurden

I. 0,1610 gr Substanz, diese gaben 23,0 ccm N bei 10° u. 732 mm Bar.
II. 0,2210 „ „ „ „ 32,0 „ „ 13° „ 732 „ „

Berechnet für $C_{19}H_{10}N_6O_{12}$	Gefunden	
	I.	II.
16,38 % N	16,46 %;	16,47 % N.

Der Stickstoffgehalt würde demnach einem Hexanitrotriphenyl-

1) Annal. 194. 255.

methan entsprechen, dasselbe ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer und nur in der Wärme etwas löslich.

Mit Aetzalkalien, Ammoniak und alkalischen Erden bildet Hexanitrotriphenylmethan intensiv blaue Färbungen, die im Gegensatz zu den violetten des Trinitrotriphenylmethans ziemlich beständiger sind.

Versetzt man eine tausendstel normale alkoholische Lösung von Hexanitrotriphenylmethan in absolutem Alkohol mit einem Molekül alkoholischem Kali (fünfzigstel normal), so erhält man eine Lösung, welche an Farbe und Intensität einer äquimolekularen, d. h. tausendstel normalen Lösung von Anilinblau (Triphenyl—p—rosanilinchlorhydrat) etwa gleichkommt. Auf Zusatz eines zweiten Moleküls KOH nimmt die Intensisät der Färbung noch stark zu, erreicht aber damit das Maximum, weiterer Alkalizusatz bewirkt keine Veränderung mehr. Die Lösung ist schon in Schichten von wenigen Millimetern fast undurchsichtig und etwa dreimal so intensiv gefärbt, als ein tausendstel normal Anilinblau.

Es gelang aber bisher in keiner Weise den Farbstoff auf tierische oder pflanzliche Faser zu fixieren, jedenfalls weil eine eigentliche satzbildende Gruppe fehlt.

Die Nuance ist ein reines, schwach grünstichiges Blau, also noch etwas tiefer, als Anilinblau. Das Spektrum weist einen Absorptionsstreifen auf, der noch weiter nach Rot liegt, als bei den höchstmolekularen Rosanilinfarbstoffen (Triphenyl- und Triphenyltriäthylrosanilinchlorhydrat). Die roten Strahlen werden vollständig absorbiert.

Die blaue Färbung dieser Alkalisalze ist insofern bemerkenswert, als sie zeigt, dass auch der Eintritt von Nitrogruppen unter Umständen bathochrom, d. h. farbenvertiefend wirken kann.

Nach den Beobachtungen von Krüss[1]) sollte man im Gegenteil erwarten, dass die violette Farbe der Alkalisalze des Trinitrotriphenylmethans durch Eintritt von weiteren Nitrogruppen nach Rot erhöht würde, während sie thatsächlich vertieft wird.

1) Berichte 18. 1426.

Zur Gewinnung der Aether des Trinitrotriphenylcarbinols musste zuerst das Bromid desselben dargestellt werden. Zu diesem Zweck werden 5,0 gr Trinitrotriphenylmethan in einem Einschmelzrohr mit Eisenchlorid, Eisessig und der berechneten Menge Brom (= 2,108 g) versetzt und längere Zeit in einem Luftbad auf 125° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich unverändertes Trinitrotriphenylmethan ausschied. Die Reaktion verläuft bei diesem Verfahren wahrscheinlich in der Weise, dass das Brom von der Essigsäure aufgenommen und diese in Bromessigsäure verwandelt wird.

Um diesem Uebelstand abzuhelfen, wurde bei dem zweiten Versuch soviel Brom angewendet, dass dasselbe ausreichte, die Essigsäure zu bromieren und ausserdem noch auf das Trinitrotriphenylmethan einzuwirken. Aus dem nach dem Erkalten geöffneten Rohre entströmte reichlich Bromwasserstoff; das Reaktionsprodukt zeigte eine dunkelviolette Farbe und schied beim Eingiessen in Wasser violette Flocken ab. Der violette Körper war in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löste er sich in Alkohol und Aether mit rötlich-violetter Farbe auf. Die alkoholische Lösung wurde auf Zusatz von Säuren intensiver rot gefärbt, durch Alkalien entfärbt. In konz. Schwefelsäure und Eisessig war er löslich und fiel auf Zusatz von Wasser wieder aus. Die alkoholische Lösung mit Salzsäure und Zink behandelt, wurde farblos und färbte sich durch vorsichtige Oxydation wieder rot.

Der Körper liess sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen.

Eine Brombestimmung ergab einen Prozentgehalt von 42,3% Brom, was einem Körper von vielleicht folgender Zusammensetzung entsprechen würde.

$(C_6H_3NH_2Br)_3COH$ (berechnet 44,3% Br).

Es ist wohl anzunehmen, dass die Einwirkung des Broms in der Weise verläuft, dass ein Teil substituierend in den Kern eintritt, ein anderer Teil das Methanwasserstoffatom ersetzt, während der gleichzeitig entstehende Bromwasserstoff alle oder ein Teil der

Nitrogruppen reduziert. Beim Eingiessen in Wasser tritt dann eine Zersetzung derartig ein, dass das am Methankohlenstoff befindliche Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird.

Um bei der Bromierung nicht einen so grossen Ueberschuss von Brom anwenden zu müssen, wurde anstatt der Essigsäure Monobromessigsäure angewendet. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde kein Farbstoff erhalten, sondern ein Körper, welcher kein Brom enthielt und nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 172° zeigte, welcher demjenigen des Carbinols entspricht. Es scheint, dass bei dieser Methode das Bromid sich bildet, beim Eingiessen in Wasser jedoch in Carbinol und Bromwasserstoff zerlegt wird. Wasser musste zur Trennung verwendet werden, da sich das Eisenchlorid auf andere Weise nicht entfernen liess.

Auch bei Verwendung anderer Ueberträger, wie z. B. Eisendraht konnten keine günstigen Resultate erhalten werden.

Da man auf diese Weise nicht zu dem Bromid gelangen kann, so musste ein anderer Weg eingeschlagen werden und zwar wurde hiebei vom Carbinol ausgegangen, das durch Einwirkung von Phosphorpentabromid in das Bromid übergeführt wurde.

Trinitrotriphenylcarbinol $(C_6H_4NO_3)_3COH$.

Nach E. und O. Fischer erhält man dieses Carbinol, wenn man das Trinitrotriphenylmethan in der fünfzigfachen Menge heissen Eisessigs löst und die auf etwa 50° abgekühlte Lösung mit einem Ueberschuss von Chromsäure versetzt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann nach ihren Angaben das Carbinol in weissen krystallinischen Flocken aus und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 171—172° erhalten.

Von mir konnte bei Verwendung von konzentriertem Eisessig und genauer Einhaltung der Fischer'schen Vorschrift nicht dasselbe Produkt erhalten werden, sondern es entstand hierbei ein nach

mehrmaligen Umkrystallisieren bei 189° schmelzender Körper, der sich durch sehr gute Krystallisation auszeichnete und sich von dem Carbinol dadurch unterschied, dass er die von V. von Richter angegebene Violettfärbung mit Natriumhydrat in alkoholischer Lösung nicht gab. Derselbe wurde nicht näher untersucht.

Das Carbinol wurde dagegen mit grosser Leichtigkeit auf folgende Weise erhalten:

Trinitrotriphenylmethan wurde in der 75 fachen Menge Eisessig, welcher mit 5—7 % Wasser verdünnt war, auf dem Wasserbade gelöst und der 80° heissen Lösung ein Ueberschuss von Chromsäure zugegeben, alsdann wurde die Lösung noch eine halbe Stunde auf dieser Temperatur erhalten und darauf in Wasser gegossen.

Das Carbinol schied sich hierbei in weissen Flocken ab und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den von E. und O. Fischer angegebenen Schmelzpunkt 171—172°.

Es galt nun dieses Carbinol in Bromid überzuführen.

Trinitrotriphenylbrommethan $(C_6H_4NO_3)_3CBr$.

Zur Erhaltung des Bromids wurde zuerst versucht, das Trinitrotriphenylcarbinol in Lösung zu bromieren, zur Lösung wurde das erste Mal Benzol verwendet und diese Lösung unter Zusatz von Phosphorpentabromid erwärmt. Es konnte jedoch hierbei keine Umsetzung in der beabsichtigten Weise erzielt werden, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass die Temperatur in dieser Mischung nicht die nötige Höhe erreichen konnte. Um die Reaktionstemperatur steigern zu können, wurde Toluol zur Lösung verwendet. Hierbei wurde die gewünschte Umsetzung erzielt, jedoch nur eine geringe Ausbeute an Bromid erhalten, da ein Teil des beim Erwärmen freigewordenen Broms substituierend auf das Toluol einwirkte, weshalb auch von diesem Verfahren Abstand genommen wurde.

Eine gute Darstellungsweise des Bromids ist folgende: 10,0 gr Trinitrotriphenylcarbinol wurden in einem weiten Cylinder mit etwas

mehr als der molekularen Menge Phosphorpentabromid mittelst eines Glasstabes rasch durcheinandergemischt und der Cylinder alsdann mit einem Kork verschlossen, an dem sich ein Steigrohr befand, an dessen Ende ein mit Schwefelsäure gefülltes Peligotsches Rohr befestigt war, um den Zutritt von Luft und Feuchtigkeit zu verhindern.

Die Masse erhitzte sich anfangs von selbst unter Entwicklung von Bromwasserstoff, alsdann wurde der Cylinder im Oelbade allmählich erwärmt, bis die Temperatur ca. 140° erreicht hatte, bei welcher der Inhalt unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff schmolz. Es wurde nun die Temperatur solange auf dieser Höhe erhalten, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff vollständig aufhörte.

Zur Trennung wurde die erkaltete Masse mehrmals mit Ligroin ausgekocht, in welchem sich die Phosphorverbindungen, nicht aber das Bromid lösten.

Das Bromid löste sich leicht in Benzol und konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein erhalten werden. Es zeigte den Schmelzpunkt 188,5° und bildete schöne säulenförmige Krystalle von gelbbrauner Farbe, die mit Krystallbenzol krystallisieren und nach einiger Zeit an der Luft oberflächlich verwittern.

Bei einer ausgeführten Brombestimmung ergab sich folgendes Resultat.

Angewandt wurden 0,4070 gr Substanz, diese ergaben

0,1660 gr AgBr = 0,070563 gr Br.

Berechnet für $(C_6H_4NO_3)_3CBr$.	Gefunden
17,43 % Br.	17,33 % Br.

Das Bromid ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer löslich in Aether und wird durch Wasser zersetzt in Carbinol und Bromwasserstoff.

Einige Versuche, durch Kochen des Bromids mit Alkohol die entsprechenden Aether zu erhalten, schlugen fehl; ebenso erhielt man keine günstigen Resultate bei Kochen des Bromids mit Alkoholat.